



IFW
COCIN

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

U. S. Patent No. 7,160,645 B2

Serial No.: 10/634,592

Group Art Unit: 1745

Inventor: Kozawa et al

Filed: August 5, 2003

Title: Lead-acid battery having an
Organic polymer additive
and process thereof

CERTIFICATE OF CORRECTION PAPER

Commissioner of Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

RECEIVED

FEB 7 - 2007

OFFICE OF PETITIONS

Sir:

A Certificate of Correction is required for the following reasons:

The name of one of the inventors was misspelled by the patent office. Specifically, Gijun Yokoi was misspelled as Glym Yoko (attachment A)

The application, which issued as the above-identified patent, was filed as a continuation-in-part of application 10/439,258 filed on 05/15/03. This is evidenced by the attached copy of the Declaration and Power of Attorney which was downloaded from the U. S. Patent Office website. (attachment B)

The required certified copies of the foreign priority was not received prior to the issuing of subject patent and therefore are now submitted along with a check of \$130.00 as the required processing fee under 37CFR1.17(1). (attachment C)


It is respectfully submitted that this Certificate of Correction be entered to correct errors by both the Patent Office and inventors.

02/02/2007 BABRAHA1 00000036 7160645

01 FC:1464

130.00 DP

Respectfully submitted,


Cornelius F. O'Brien
Attorney for Inventors
Reg # 24578

**UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION**Page 1 of 1

PATENT NO. : 7,160,645 B2

APPLICATION NO.: 10/634,592

ISSUE DATE : 01/09/07

INVENTOR(S) KOZAWA ET AL

It is certified that an error appears or errors appear in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

In the inventors: correct Glym Yoko to read Gijun Yokoi.

Add: Prior application

This is a Continuation-in-Part application of application 10/439,258 filed 05/15/30.

Add: Foreign Priority:

JP 2002-141177 05/2002

JP 2003-185790 05/2003

JP 2003-185791 05/2003

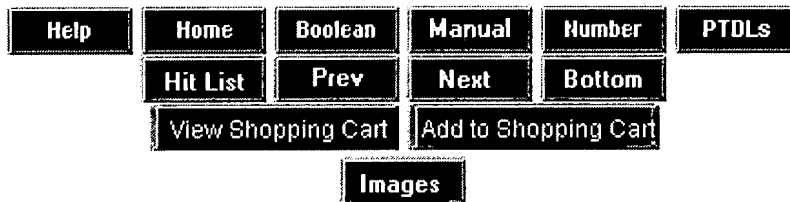
MAILING ADDRESS OF SENDER (Please do not use customer number below):

This collection of information is required by 37 CFR 1.322, 1.323, and 1.324. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1.0 hour to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Attention Certificate of Corrections Branch, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

US PATENT & TRADEMARK OFFICE

PATENT APPLICATION FULL TEXT AND IMAGE DATABASE



Attachment
A

(20 of 50)

United States Patent Application

20040033422

Kind Code

A1

Kozawa, Akiya ; et al.

February 19, 2004

Lead-acid battery having an organic polymer additive and process thereof

Abstract

A process for prolonging the life of a lead-acid battery by adding an organic polymer and ultra fine lignin to its electrolyte and then discharging the battery at a high current rate and the battery so produced.

Inventors: Kozawa, Akiya; (Aichi-Ken, JP) ; Hrada, Hirofumi; (Ichinomiya, JP) ; Yokoi, Giyun; (Komaki, JP) //

Correspondence Name and Address: Cornelius O'Brien
30 Rural DY
New Canaan
CT
06840
US

Serial No.: 634592

Series Code: 10

Filed: August 5, 2003

U.S. Current Class:

429/347; 429/204; 429/205; 429/50

U.S. Class at Publication:

429/347; 429/204; 429/205; 429/50

Intern'l Class:

H01M 010/08; H01M 010/44

Foreign Application Data

Date	Code	Application Number
May 16, 2002	JP	2002-14177
May 26, 2003	JP	2003-185790
May 26, 2003	JP	2003-185791

RECEIVED

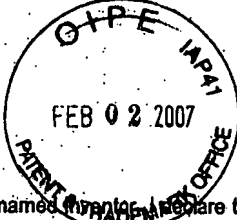
Claims

FEB 7 - 2007

What is claimed:

OFFICE OF PETITIONS

1. An electrochemical lead-acid battery having an electrolyte containing an organic polymer and an ultra fine lignin having a particle size between about 0.01 and about 0.8 micron.
2. The electrochemical lead-acid battery of claim 1 wherein the ultra fine lignin has a particle size between about 0.1 and about 0.6 micron.
3. The electrochemical lead-acid battery of claim 1 wherein the organic polymer is at least one organic polymer selected from the group comprising polycrylic acid or its copolymers, polyvinyl alcohol and ethylene glycol.



DECLARATION
AND POWER OF ATTORNEY
Continuation-In-Part Application
(Single Priority)

ATTORNEY'S DOCKET NO.

20301-1

Attachment
B

- Page 1 -

As a below named inventor, I declare that I have reviewed and understand the contents of the specification, including the claims, as amended by any amendment specifically referred to in this Declaration, that the information given herein is true, that I believe that I am the original, first and sole inventor if only one name is listed at 201 below, or a joint inventor if plural inventors are named below at 201 et seq., of the invention entitled:

LEAD-ACID BATTERY HAVING AN ORGANIC POLYMER ADDITIVE AND PROCESS THEREOF

which is described and claimed in:

☒ the attached specification or

☐ the specification in application Serial No. _____

filed _____

amended _____

(for declaration not accompanying application)

(Day, Month, Year)

(Day, Month, Year)

that I acknowledge a duty to disclose information, including that which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application, I am aware of which is material to the patentability of this application in accordance with 37 CFR 1.56(a), that this application discloses and claims subject matter disclosed in part in my or our earlier copending application identified at 105 below, that as to the subject matter of this application which is common to said earlier filed application, I do not know and do not believe that the same was ever known or used in the United States of America before my or our invention thereof, or patented or described in any printed publication in any country before my or our invention thereof, or more than one year prior to the date of said earlier application, or in public use or on sale in the United States of America more than one year prior to the date of said earlier application; that said common subject matter has not been patented or made the subject of an inventor's certificate issued before the date of said earlier application in any country foreign to the United States of America on an application filed by me or my legal representatives or assigns more than twelve months prior to the date of said earlier application and that no application for patent or for inventor's certificate on said common subject matter has been filed by me or my legal representatives or assigns in any country foreign to the United States of America prior to the date of this application except as identified at 600, and, as required, 601 below.

105

This application is a CONTINUATION-IN-PART of prior United States application:

Serial No. 10/439258

Filed 05/15/03

600

CHECK APPROPRIATE BOX:

☐ No foreign applications filed on said common subject matter prior to the date of this application

☒ Required information as to foreign applications filed on said common subject matter prior to the date of this application is at 601 below (and, if required, at 602 on page _____ attached hereto and made a part hereof).

601

EARLIEST FOREIGN APPLICATION, IF ANY, FILED WITHIN TWELVE MONTHS PRIOR TO THE UNITED STATES FILING DATE OF THE APPLICATION IDENTIFIED AT 105 ABOVE, AND ON WHICH PRIORITY IS CLAIMED UNDER 35 U.S.C. 119.

COUNTRY	APPLICATION NUMBER	DATE OF FILING (DAY-MONTH-YEAR)
JAPAN	2002-14177	May 16, 2002

that as to subject matter of this application which is not common to said earlier application, I do not know and do not believe that the same was ever known or used in the United States of America before my or our invention thereof or patented or described in any printed publication in any country before my or our invention thereof, or more than one year prior to the date of this application, or in public use or on sale in the United States of America more than one year prior to the date of this application, that said subject matter has not been patented or made the subject of an inventor's certificate issued before the date of this application in any country foreign to the United States of America on an application filed by me or my legal representatives or assigns more than twelve months prior to the date of this application and that as to applications for patent or inventor's certificate filed by me or my legal representatives or assigns in any country foreign to the United States of America on said subject matter, the earliest filed foreign application(s) filed within twelve months prior to the filing date of this application and all foreign applications filed more than twelve months prior to the filing date of this application are identified at 700, and, as required, 701 and 702 below.

700

CHECK APPROPRIATE BOX:

☒ No foreign applications filed on said not common subject matter prior to the date of this application

☐ Required information as to foreign applications filed on said not common subject matter prior to the date of this application is at 701 below (and, if required, at 702 on page _____ attached hereto and made a part hereof).

701

LISTING OF EARLIEST FOREIGN APPLICATION(S), IF ANY, FILED WITHIN 12 MONTHS PRIOR TO THE UNITED STATES FILING DATE OF THIS APPLICATION. LIST ALL APPLICATIONS FILED ON DATE OF FIRST FILING, IF MORE THAN ONE (1).

COUNTRY	APPLICATION NUMBER	DATE OF FILING (DAY-MONTH-YEAR)	PRIORITY OF WHICH IS CLAIMED UNDER 35 U.S.C. 119
JAPAN	2003-185770	26/5/03	<input checked="" type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/> NO
JAPAN	2003-185771	26/5/03	<input checked="" type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/> NO
			<input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/> NO

RECEIVED

FEB 7 - 2007

OFFICE OF PETITIONS

**DECLARATION
AND POWER OF ATTORNEY**
Continuation-In-Part Application
(Singl Priority)

- Page 2 -

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith. (list name and registration number.)

Cornelius F. O'Brien Reg. No. 24578

SEND CORRESPONDENCE TO: CORNELIUS O'BRIEN 30 RURAL DA NEW CANAAN CT 06840	DIRECT TELEPHONE CALLS TO: 203-9662055
---	--

201	FULL NAME OF INVENTOR	LAST NAME Kozawa	FIRST NAME Akya	MIDDLE NAME	
	RESIDENCE & CITIZENSHIP	CITY Aichi-Ken	STATE OR FOREIGN COUNTRY Japan		COUNTRY OF CITIZENSHIP Japan
	POST OFFICE ADDRESS	POST OFFICE ADDRESS 39 Youke Ukino, Chikado-cho	CITY Ichinomiya	STATE OR COUNTRY Aichi-Ken, Japan	ZIP CODE
202	FULL NAME OF INVENTOR	LAST NAME Hirada	FIRST NAME Hirofumi	MIDDLE NAME	
	RESIDENCE & CITIZENSHIP	CITY Ichinomiya	STATE OR FOREIGN COUNTRY Japan		COUNTRY OF CITIZENSHIP Japan
	POST OFFICE ADDRESS	POST OFFICE ADDRESS c/o Takehara Corp. 25-1 Ohmonji, Oaza Niwa	CITY Ichinomiya	STATE OR COUNTRY Aichi-Ken, Japan	ZIP CODE
203	FULL NAME OF INVENTOR	LAST NAME Yoko	FIRST NAME Giyun	MIDDLE NAME	
	RESIDENCE & CITIZENSHIP	CITY Komaki	STATE OR FOREIGN COUNTRY Aichi-Ken, Japan		COUNTRY OF CITIZENSHIP Japan
	POST OFFICE ADDRESS	POST OFFICE ADDRESS 684 Ohsa Fumitsu	CITY Komaki	STATE OR COUNTRY Aichi-Ken, Japan	ZIP CODE
204	FULL NAME OF INVENTOR	LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE NAME	
	RESIDENCE & CITIZENSHIP	CITY	STATE OR FOREIGN COUNTRY		COUNTRY OF CITIZENSHIP
	POST OFFICE ADDRESS	POST OFFICE ADDRESS	CITY	STATE OR COUNTRY	ZIP CODE
205	FULL NAME OF INVENTOR	LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE NAME	
	RESIDENCE & CITIZENSHIP	CITY	STATE OR FOREIGN COUNTRY		COUNTRY OF CITIZENSHIP
	POST OFFICE ADDRESS	POST OFFICE ADDRESS	CITY	STATE OR COUNTRY	ZIP CODE
206	FULL NAME OF INVENTOR	LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE NAME	
	RESIDENCE & CITIZENSHIP	CITY	STATE OR FOREIGN COUNTRY		COUNTRY OF CITIZENSHIP
	POST OFFICE ADDRESS	POST OFFICE ADDRESS	CITY	STATE OR COUNTRY	ZIP CODE

300 Additional matter on Page(s) _____ and _____ attached hereto and made a part hereof. When Page(s) _____ and _____ is/are used, all signatures must be signed on Page _____ (last page).

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statement and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application of any patent issuing thereon.

SIGNATURE OF INVENTOR 201 DATE July 18, 2003	SIGNATURE OF INVENTOR 202 DATE July 18, 2003	SIGNATURE OF INVENTOR 203 DATE July 18, 2003
SIGNATURE OF INVENTOR 204 DATE	SIGNATURE OF INVENTOR 205 DATE	SIGNATURE OF INVENTOR 206 DATE

SIGN HERE

203 837 2545 TO 901181568429624 P.05/06

JUL 16 '03 14:32 FR PRQAIR

RECEIVED
FEB 7 - 2007
OFFICE OF PETITIONS

08/05/03



5509 U.S. PTO

PTO/SB/05 (05-03)

Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0032

U.S. Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL (Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(b))	Attorney Docket No.	20301-1
	First Inventor	Akiya Kozawa
	Title	LEAD-ACID BATTERY HAVING POLYMER ADDITIVE
	Express Mail Label No.	EF221812169US

APPLICATION ELEMENTS See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.	ADDRESS TO: Commissioner for Patents Mail Stop Patent Application P.O. Box 1450 Alexandria VA 22313-1450
---	---

1. ☒ Fee Transmittal Form (e.g., PTO/SB/17).
 (Submit an original and a duplicate for fee processing)
 Applicant claims small entity status.
 See 37 CFR 1.27.

2. ☒ Specification [Total Pages 10]
 (preferred arrangement set forth below)
 - Descriptive title of the invention
 - Cross Reference to Related Applications
 - Statement Regarding Fed sponsored R & D
 - Reference to sequence listing, a table,
 or a computer program listing appendix
 - Background of the invention
 - Brief Summary of the invention
 - Brief Description of the Drawings (if filed)
 - Detailed Description
 - Claim(s)
 - Abstract of the Disclosure

3. ☒ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) [Total Sheets 4]

4. ☒ Oath or Declaration ATT [Total Sheets 24]
 a. ☒ [Signature]
 b. ☐ Copy from a prior application (37 CFR 1.63(d))
 (for continuation/divisional with Box 18 completed)
 i. ☐ **DELETION OF INVENTOR(S)**
 Signed statement attached deleting inventor(s)
 name in the prior application, see 37 CFR
 1.63(d)(2) and 1.33(b).

5. ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

6. ☐ CD-ROM or CD-R in duplicate, large table or
 Computer Program (Appendix)

7. ☐ Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission
 (if applicable, all necessary)
 a. ☐ Computer Reader Form (CRF)
 b. Specification Sequence Listing on:
 i. ☐ CD-ROM or CD-R (2 copies); or
 ii. ☐ Paper
 c. ☐ Statements verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

8. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s))

9. ☐ 37 CFR 3.73(b) Statement [Power of Attorney]
 (when there is an assignee)

10. ☐ English Translation Document (if applicable)

11. ☐ Information Disclosure [Copies of IDS Citations]
 Statement (IDS)/PTO-1499

12. ☐ Preliminary Amendment

13. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503)
 (Should be specifically itemized)

14. ☐ Certified Copy of Priority Document(s)
 (if foreign priority is claimed)

15. ☐ Nonpublication Request under 35 U.S.C. 122
 (b)(2)(B)(i). Applicant must attach form PTO/SB/35
 or its equivalent.

16. ☐ Other:

18. If a **CONTINUING APPLICATION**, check appropriate box, and supply the requisite information below and in the first sentence of the specification following the title, or in an Application Data Sheet under 37 CFR 1.76:

☐ Continuation☐ Divisional☒ Continuation-in-part (CIP)of prior application No.: 10/439,258

Prior application information:

Examiner

Art Unit:

For CONTINUATION OF DIVISIONAL APPS only: The entire disclosure of the prior application, from which an oath or declaration is supplied under Box 5b, is considered a part of the disclosure of the accompanying continuation or divisional application and is hereby incorporated by reference. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.

19. CORRESPONDENCE ADDRESS

Customer Number or Bar Code Label

OR

☒ Correspondence address below

Name	Cornelius O'Brien				
Address	30 Rural DY				
City	New Canaan	State	CT	Zip Code	06840
Country	USA	Telephone	203-966-2055	Fax	203-966-2055
Name (Print/Type)	CORNELIUS O'BRIEN		Registration No. (Attorney/Agent)	24579	
Signature	<u>Cornelius O'Brien</u>		Date	8/5/03	

This collection of information is required by 37 CFR 1.53(b). The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

21909 U.S. PTO

10/634592

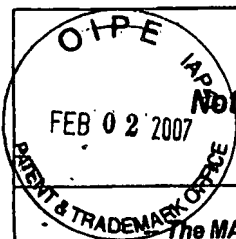


08/05/03

RECEIVED

FEB 7 - 2007

OFFICE OF PETITIONS



Notice of Allowability

Application No.

10/634,592

Examiner

Laura S. Weiner

Applicant(s)

KOZAWA ET AL

Art Unit

1745

Attachment

The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to 7-14-06.
2. ☒ The allowed claim(s) is/are 1-5 and 8.
3. ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).
 - a) ☐ All b) ☐ Some* c) ☒ None of the:
 1. ☒ Certified copies of the priority documents have been received.
 2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.
 3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* Certified copies not received: Japan 2002-14177 ; Japan 2003-185790 and Japan 2003-185791 have not been received.

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

4. ☐ A SUBSTITUTE OATH OR DECLARATION must be submitted. Note the attached EXAMINER'S AMENDMENT or NOTICE OF INFORMAL PATENT APPLICATION (PTO-152) which gives reason(s) why the oath or declaration is deficient.
 5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
 - (a) ☐ including changes required by the Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948) attached
 - 1) ☐ hereto or 2) ☐ to Paper No./Mail Date _____.
 - (b) ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.
- Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).
6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☒ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☐ Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3. ☐ Information Disclosure Statements (PTO-1449 or PTO/SB/08), Paper No./Mail Date _____
4. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material
5. ☐ Notice of Informal Patent Application (PTO-152)
6. ☒ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date 20060816.
7. ☒ Examiner's Amendment/Comment
8. ☒ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
9. ☐ Other _____

RECEIVED
FEB 7 - 2007
OFFICE OF PETITIONS

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出願年月日 2003年 5月26日
Date of Application:

願番号 特願2003-185791
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に基く優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願

country code and number
of our priority application,
used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 3 - 1 8 5 7 9 1

願人
Applicant(s):

間瀬 俊三
小沢 昭弥

2007年 1月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋 誠

【書類名】 特許願

【整理番号】 PK030509

【提出日】 平成15年 5月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】

【発明の名称】 電解液の処理方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受 3 9 - 2

【氏名】 小沢 昭弥

【発明者】

【住所又は居所】 広島県東広島市鏡山 2 - 3 6 0 ががら第二宿舍 1 - 1
0 2

【氏名】 鈴木 喜隆

【特許出願人】

【識別番号】 596115953

【住所又は居所】 愛知県海部郡飛島村元起三丁目 5 2 番地

【氏名又は名称】 間瀬 俊三

【電話番号】 05675-2-0332

【特許出願人】

【識別番号】 596062772

【住所又は居所】 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受 3 9 - 2

【氏名又は名称】 小沢 昭弥

【電話番号】 0586-81-1977

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解液の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主として希硫酸よりなる鉛電池の電解液を、希硫酸中での陽極酸化に耐え得る導体を陽極とし、希硫酸に難溶性の導体を陰極として、電気分解を行ない、前記電解液中に溶存するアンチモンを前記陰極に析出せしめて、これを電解液から分離除去することを特徴とする電解液の処理方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、希硫酸中での陽極酸化に耐え得る導体が、炭素、金属鉛、または鉛化合物のいずれかである電解液の処理方法。

【請求項 3】 請求項 2 において、陽極として鉛電池の電極を用いる電解液の処理方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし請求項 3 において、陰極として鉛電池の電極を用いる電解液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は劣化した鉛電池の電解液の処理方法に関するものであり、特に廃棄する鉛電池の電解液を環境中に有害物質を放出すること無く処理することが可能な処理方法であり、また、劣化した鉛電池の電解液を再び使用できる高純度の電解液に再生する処理方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 通常、鉛電池には、陽極の活物質である過酸化鉛を保持し、且つ、該活物質と電池の端子との導電性を得るために、一般に鉛と 2 ～ 6 % のアンチモンの合金よりなるグリッドが使用されている。このグリッドは長期間電池を使用すると、徐々に電解液中に溶解する。この電解液中に溶け出したアンチモンイオンは、電池が充電される際に、陰極に析出し、陰極の表面には次第に多量のアンチモンが存在するようになる。アンチモンの水素過電圧は陰極の主成分である金属鉛にくらべて小さいので、電池を充電する際に、硫酸鉛の還元反応よりも水の電気分解が起こりやすくなり、陰極で水素が発生し、このため、充電が不十分となる他、充電の際の電流効率も低下するものと考えられている。この陰極へ

のアンチモンの析出を防止するには、電解液中のアンチモンイオンの濃度を低く保つことが必要である。

【0003】さらに、劣化した鉛電池を廃棄する場合には、強い酸性を示す電解液の中和処理が必要であり、これには多量のソーダ灰等の薬品が必要である。更に、中和処理した電解液にはアンチモンが残存するのでその除去も必要であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、劣化した鉛電池の電解液中に含まれるアンチモン等の不純物を、電気分解によって分離除去し、該電解液を極めて容易に高純度の状態にすることが可能であることを見出したものである。また、この処理によれば、劣化した鉛電池の電解液を廃棄する場合でも、簡単な中和処理のみでよい。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、主として希硫酸よりなる鉛電池の電解液を、希硫酸中での陽極酸化に耐え得る導体を陽極とし、希硫酸に難溶性の導体を陰極として、電気分解を行ない、前記電解液中に溶存するアンチモンを前記陰極に析出せしめて、これを電解液から分離除去する電解液の処理方法である。

【0006】

電気分解処理に使用する陽極としては、希硫酸中での陽極酸化に耐え得る導体が必要であり、例えば、炭素、金属鉛、または鉛化合物のいずれかが望ましく、また、最も簡単には、使い古した鉛電池の極板をそのまま用いることができる。陰極としては、電気分解処理の際に溶解しない導体であればよく、使い古した鉛電池の極板を用いるのが簡便である。

【0007】

電気分解は、アンチモンの陰極への析出を促進するために、陰極での過電圧が大きい条件で行なうことが望ましく、通常印加電圧として2.8～3.2ボルト程度が望ましい。また電気分解時間は、2～20時間程度が望ましいが、これらの条件は電極材質や電解槽の構造、電解液中の不純物濃度や印加電圧によって変わるため、夫々の装置について試行して設定すれば良い。

【0008】

【作用】 本発明者が、使い古して劣化した複数の鉛電池の電解液を集め、アンチモンイオン濃度を測定した結果、150 ppmの濃度であった。この電解液20リットルを、炭素棒を陽極とし、古電池の陰極板を陰極とした図1の装置を用いて、液を攪拌しつつ、電流3アンペア、印加電圧3.0ボルトで20時間電気分解した結果、電解液中のアンチモンイオン濃度は2 ppmに低下した。アンチモンイオンの濃度はローダミンBによる比色分析で測定した。

【0009】

【発明の効果】 以上の説明から明らかな通り、本発明の方法によれば、極めて簡単な装置と方法により、鉛電池の電解液に含まれるアンチモンを分離除去することが可能であり、鉛電池用電解液の再生または廃液の処理方法として有効な方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

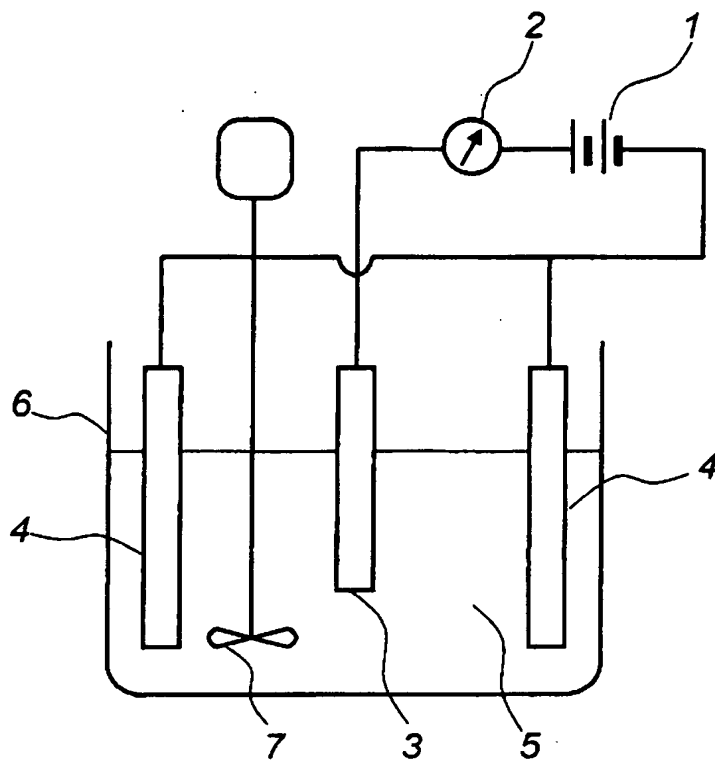
【図1】 本発明の電気分解処理装置の回路図

【符号の説明】

- 1：直流電源
- 2：電流計
- 3：陽極
- 4：陰極
- 5：電解液
- 6：電解槽
- 7：攪拌機

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛電池の電解液中のアンチモンイオンを分離除去する。

【解決手段】 電解液を、希硫酸中での陽極酸化に耐え得る導体を陽極とし、希硫酸に難溶性の導体を陰極として、電気分解を行ない、前記電解液中に溶存するアンチモンイオンを前記陰極に析出せしめて、これを電解液から分離除去する処理方法。

特願 2 0 0 3 - 1 8 5 7 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 6 1 1 5 9 5 3]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 4 月 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	愛知県海部郡飛島村元起三丁目 5 2 番地
氏 名	間瀬 俊三

特願 2 0 0 3 - 1 8 5 7 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 6 0 6 2 7 7 2]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 3 月 3 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受 3 9 - 2
氏 名 小沢 昭弥
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 2 月 1 3 日
[変更理由] 住所変更
住 所 愛知県名古屋市港区川間町 3 - 2 2 I T E ・岡安電池研究所
内
氏 名 小沢 昭弥
3. 変更年月日 2 0 0 6 年 6 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 愛知県海部郡飛島村元起 3 丁目 5 2 番地 国際技術交流協会名
古屋西事務局内
氏 名 小沢 昭弥

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed in this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 5 月 1 6 日
Date of Application:

願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 4 1 1 7 7
Application Number:

本条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願

country code and number
of our priority application,
used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 2 - 1 4 1 1 7 7

願 人
Applicant(s):

株式会社竹原
横井開発株式会社
小沢 昭弥

2 0 0 7 年 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋 誠

【書類名】 特許願

【整理番号】 00P023

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県一宮市大字丹羽字大森 2 5 番地 1 株式会社 竹
 原内

 【氏名】 原田 博文

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市大字文津 6 8 4

 【氏名】 横井 義順

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受 3 9

 【氏名】 小沢 昭弥

【特許出願人】

 【識別番号】 000150073

 【氏名又は名称】 株式会社 竹原

 【代表者】 廣瀬 徹之

【特許出願人】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市大字文津 6 7 7

 【氏名又は名称】 横井開発株式会社

 【代表者】 横井 典子

【特許出願人】

 【識別番号】 596062772

 【氏名又は名称】 小沢 昭弥

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 079556

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池用添加剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機ポリマーと粒子径が 0. 0 1 ～ 0. 8 ミクロンの微粒子状リグニンを含むことを特徴とする鉛蓄電池用添加剤。

【請求項 2】 有機ポリマーを 0. 0 1 ～ 1 0 w t %、微粒子状リグニンを 0. 0 1 ～ 3 w t % 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池用添加剤。

【請求項 3】 有機ポリマーが、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸およびその共重合体、エチレングルコールから選ばれる 1 種類または 2 種類以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池用添加剤。

【請求項 4】 硫酸鉛または硫酸バリウムの微粒子状共沈混合物をさらに添加したことを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は経時使用による電気容量の低下を防止するための鉛蓄電池用添加剤に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

鉛蓄電池は経時使用により、負極の活物質中に放電反応生成物である硫酸鉛が蓄積し結晶化する。この結晶化した硫酸鉛は通常の充電では十分に分解されずに、いわゆるサルフェーションを生じ、電気容量が減少したり内部抵抗が増大するなどの性能低下を引き起こすことが知られている。従来から、これらの性能低下の防止を目的とする種々の添加剤が知られており、例えば微粒子状カーボンやポリビニルアルコール等を添加する方法が提案されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、微粒子状カーボン添加する方法においては、経時安定性の面で

問題があり、一方ポリビニルアルコール等を添加する方法においては即効性の面で問題があった。

この発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、従来の添加剤に比べ速やかに鉛蓄電池の再活性化ができ、かつその効果が長期間持続する添加剤を提供することにある。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、請求項 1 に記載の鉛蓄電池用添加剤は、有機ポリマーと粒子径が 0. 0 1 ～ 0. 8 ミクロンの微粒子状リグニンを含有することを特徴とする鉛蓄電池用添加剤である。

【0 0 0 5】

請求項 2 に記載の鉛蓄電池用添加剤は、有機ポリマーを 0. 0 1 ～ 1 0 w t %、微粒子状リグニンを 0. 0 1 ～ 3 w t % 含有することを特徴とする鉛蓄電池用添加剤である。

【0 0 0 6】

請求項 3 に記載の鉛蓄電池用添加剤は、有機ポリマーが、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸およびその共重合体、エチレングルコールから選ばれる 1 種類または 2 種類以上の混合物であることを特徴とする鉛蓄電池用添加剤である。

【0 0 0 7】

請求項 4 に記載の鉛蓄電池用添加剤は、有機ポリマーと粒子径が 0. 0 1 ～ 0. 8 ミクロンの微粒子状リグニンに、さらに硫酸鉛または硫酸バリウムの微粒子状共沈混合物を添加したことを特徴とする鉛蓄電池用添加剤である。

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】

以下、この発明を具体化した実施形態について詳細に説明する。

本願発明者等は鋭意研究の末、これまでに鉛蓄電池用添加剤としてポリビニルアルコール等を添加することにより、従来に比べ再活性化効果が長期間持続すること。ポリビニルアルコール等は負極の表面に吸着し、水素過電圧を 2 0 0 ないし 3 0 0 m V も上昇させることで負極の電位が高まり、結晶化した硫酸鉛が分解

されること。その結果として、短時間の充電でも充電電流が水素発生に浪費されることなく、結晶化した硫酸鉛を効率よく分解することを見いだした。

【0009】

その後さらに、特開平2000-313064号において、水素過電圧を上昇させる効果の大きい物質として、ポリアクリル酸およびその共重合体を見いだし、これらとポリビニルアルコールおよび可溶性リグニンとの混合物が、鉛蓄電池用活性化剤としてより優れることを見いだしている。しかしながら可溶性リグニンは鉛蓄電池の電解液に対して不安定であり、容易に酸化分解されその効果を長期間持続することが困難であった。

【0010】

本発明において使用する微粒子状リグニンは、可溶性リグニンとは異なり粒子状であり電解液には溶解せず分散状態を維持する。このため陽極での酸化反応に対して安定であり容易に分解されることなく、その効果を長期間持続することができる。

【0011】

本発明に使用する粒子状リグニンの粒度は、0.01～0.8ミクロンの範囲にあることが望ましい。粒子径がこれよりも小さい場合には、容易に酸化されて効果を持続することができない。また粒子径がこれよりも大きい場合には、分散安定度が低下し沈降してしまう。

【0012】

本発明で利用できる有機ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸およびその共重合体、エチレングルコールなどから1種類または2種類以上を混合して使用することができる。また、ポリアクリル酸の共重合体としては、例えばアクリル酸－スルホン酸コポリマー、アクリル酸－アクリル酸エステルコポリマー、アクリル酸－マレイン酸コポリマー等が挙げられる。

【0013】

本発明の鉛電池用添加剤では、有機ポリマーを0.01～10wt%、微粒子状リグニンを0.01～3wt%含有することか好ましい。添加量がこれよりも少ない場合には、十分な効果が発揮できない。また添加量がこれよりも多い場合

には、溶解速度および分散安定度が低下し、即効性が低下する。

【0014】

また、本発明の鉛蓄電池用活性化剤では、硫酸鉛または硫酸バリウムの微粒子状共沈混合物の少なくとも一つが共存させると、充電の際に水素の発生をより効果的に防止し、負極の充電効率を向上できる。

【0015】

硫酸鉛または硫酸バリウムの微粒子状共沈混合物は、電解液中に 0.0001 モルから 0.01 モル添加することが好ましい。

【0016】

添加方法は、予め分散液としたものを電解液に添加しても良いし、粉末状および固形に成形したものを電解液に添加して分散溶解させることもできる。

【0017】

【実施例】

（実施例 1）

自動車に約 1 年間使用して、当初の電気容量 48 Ah が 16 Ah にまで減少した鉛蓄電池に添加剤として、平均粒子径 0.3 ミクロンのリグニン 0.3 wt %、ポリビニルアルコール 5 wt %、アクリル酸メチル 1 wt % を含有する水溶液 5 ml を 1 セル毎に添加した。

鉛蓄電池用添加剤添加後の 8 時間充電前後での比重変化を表 1 に示す。なお鉛蓄電池用添加剤未添加状態における 8 時間充電前後での比重変化は全て 1.15 - 1.18 であった。

また鉛蓄電池用添加剤添加後の 150 アンペア 5 秒放電テスト後の電圧測定値の範囲を表 2 に示す。

（比較例 1）

リグニンの粒子径を 2 ミクロンとした以外は、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 および 2 に示す。

（比較例 2）

リグニンを添加しないこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 および 2 に示す。

【表 1】

表 1(比重)		8時間充電前後での比重変化	
		充電前	充電後
実施例 1	リグニン 0.3 ミクロン	1.28	1.32
比較例 1	リグニン 2 ミクロン	1.24	1.30
比較例 2	リグニン 無添加	1.19	1.26

【表 2】

表 2(電圧)		150 アンペア 5 秒放電テスト後の 電圧の範囲(V)
実施例 1	リグニン 0.2 ミクロン	11.4 - 11.5
比較例 1	リグニン 2 ミクロン	11.1 - 11.2
比較例 2	リグニン 無添加	10.8 - 11.0

【0018】

表 1 および表 2 の結果から、リグニンの微細粒子が存在すると比重がより高くなり、リグニンの粒子径が小さいほど鉛蓄電池が活性化されていることがわかる。

【0019】

【発明の効果】

本発明の鉛蓄電池用添加剤は、粒子径が 0.01 ~ 0.8 ミクロンの微粒子状リグニンを添加することにより、従来に比べ鉛蓄電池の電解液に対する安定性が向上し、容易に分解されない。加えて、充電の際に水素の発生をより効果的に防止し、負極の充電効率を向上するため、従来の添加剤に比べ速やかに電池の再活性化ができ、かつ効果が長期間持続する添加剤を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の添加剤に比べ速やかに電池の再活性化ができ、かつ効果が長期間持続する添加剤を提供する。

【解決手段】 鉛蓄電池用添加剤として、有機ポリマーと粒子径が0.01～0.8ミクロンの微粒子状リグニンを添加する。微粒子状リグニンは、可溶性リグニンとは異なり粒子状であり鉛蓄電池の電解液に溶解せず分散状態を維持する。このため電解液に対して安定であり容易に分解されることなく長期間に渡り効果を発揮させることができる。

また必要に応じて、硫酸鉛または硫酸バリウムの微粒子状共沈混合物をさらに添加することで、充電の際に水素の発生をより効果的に防止し、負極の充電効率を向上できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 1 4 1 1 7 7
受付番号	5 0 2 0 0 7 0 1 3 8 9
書類名	特許願
担当官	金井 邦仁 3 0 7 2
作成日	平成 1 4 年 7 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 5月16日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000150073
【住所又は居所】	愛知県一宮市大字丹羽字大森 2 5 番地 1
【氏名又は名称】	株式会社竹原
【特許出願人】	
【識別番号】	502175642
【住所又は居所】	愛知県小牧市大字文津 6 7 7
【氏名又は名称】	横井開発株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	596062772
【住所又は居所】	愛知県一宮市千秋町浮野字陽受 3 9 - 2
【氏名又は名称】	小沢 昭弥

次頁無

特願 2 0 0 2 - 1 4 1 1 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 5 0 0 7 3]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 2 月 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	愛知県一宮市大字丹羽字大森 2 5 番地 1
氏 名	株式会社竹原

特願 2002-141177

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596062772]

1. 変更年月日 1996年 3月30日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39-2
 氏 名 小沢 昭弥

2. 変更年月日 2004年12月13日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 愛知県名古屋市港区川間町3-22 ITE・岡安電池研究所
 内
 氏 名 小沢 昭弥

3. 変更年月日 2006年 6月 6日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 愛知県海部郡飛島村元起3丁目52番地 国際技術交流協会名
 古屋西事務局内
 氏 名 小沢 昭弥

特願 2 0 0 2 - 1 4 1 1 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 2 1 7 5 6 4 2]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 5 月 1 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県小牧市大字文津 6 7 7
氏 名	横井開発株式会社

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed in this Office.

出願年月日 2003年 5月26日
Date of Application:

出願番号 特願2003-185790
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願

country code and number
of our priority application,
used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 3 - 1 8 5 7 9 0

出願人 間瀬 俊三
applicant(s): 小沢 昭弥

2007年 1月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋 誠

【書類名】 特許願

【整理番号】 PK030508

【提出日】 平成15年 5月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】

【発明の名称】 鉛電池の再生方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受 3 9 - 2

【氏名】 小沢 昭弥

【発明者】

【住所又は居所】 広島県東広島市鏡山 2 - 3 6 0 ががら第二宿舍 1 - 1
0 2

【氏名】 鈴木 喜隆

【特許出願人】

【識別番号】 596115953

【住所又は居所】 愛知県海部郡飛島村元起三丁目 5 2 番地

【氏名又は名称】 間瀬 俊三

【電話番号】 05675-2-0332

【特許出願人】

【識別番号】 596062772

【住所又は居所】 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受 3 9 - 2

【氏名又は名称】 小沢 昭弥

【電話番号】 0586-81-1977

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛電池の再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉛電池の電解液中にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニンからなる群のうちの少なくとも一つの有機添加剤を加え、0.3 C 以上、好ましくは 1 C 以上の電流で該電池の公称容量の 3 % 以上、好ましくは 1 0 % 以上の電気量を連続または断続して放電させることを特徴とする鉛電池の再生方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、放電処理後の鉛電池の電解液をアンチモンを実質的に含まない電解液と置換する鉛電池の再生方法。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 において、有機添加剤の量が電解液に対して 0.002 重量 % ないし 1 重量 % である鉛電池の再生方法。

【請求項 4】 鉛電池を 0.3 C 以上、好ましくは 1 C 以上の電流で該電池の公称容量の 3 % 以上、好ましくは 1 0 % 以上の電気量を連続または断続して放電させた後、電解液中にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニンからなる群のうちの少なくとも一つの有機添加剤を加えることを特徴とする鉛電池の再生方法。

【請求項 5】 請求項 4 において、放電処理後の鉛電池の電解液を、アンチモンを実質的に含まず、且つ、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニンからなる群のうちの少なくとも一つの有機添加剤を含む電解液と置換する鉛電池の再生方法。

【請求項 6】 請求項 4 または請求項 5 において、有機添加剤の量が電解液に対して 0.002 重量 % ないし 1 重量 % である鉛電池の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は劣化した鉛電池の再生方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、希硫酸を電解液とする鉛蓄電池において、電池の充電不

足に伴い硫酸鉛の大型結晶が陰極に成長するのを防止するため、均等充電と称する低電流、長時間の充電を定期的に行なう対策が行なわれてきた。しかしながら、一旦陰極で硫酸鉛の大型結晶が成長すると、その結晶は通常の充電では容易には分解されず、電池容量の低下を防止する効果は限定的であった。また、陰極に硫酸鉛の大型結晶が成長する原因としては、陽極活物質を保持するグリッドに主として用いられているアンチモン 2 ないし 6 % と残部が鉛よりなる合金からアンチモンイオン (Sb^{3+} または Sb^{5+}) が電解液中に溶出し、これが還元されて陰極に析出し、このアンチモンが析出した陰極の水素過電圧が著しく低下する為に、通常の充電条件でも陰極で水素の発生が起こりやすくなり、硫酸鉛の還元反応が不十分になり、残存する硫酸鉛が次第に成長するものと考えられる。この硫酸鉛の大型結晶を微細結晶に変化させる方法として、本発明者等は先に、電解液にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニン等の有機ポリマーを添加する方法を提案した。しかしながらこれらの添加剤による方法では、対象とする電池の使用状態や、それに伴う劣化の状態に応じて効果の程度にばらつきが生ずるという問題があった。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、劣化した鉛電池の陰極活物質の微構造が、放電条件により大きく変化し、その放電条件を選択することにより、陰極活物質の微構造を大幅に改良することができることを見出し、更にこの処理と添加剤を組合わせることにより、劣化した鉛電池を初期特性近くに迄ばらつき少なく再生できることを見出したものである。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】 本発明は、鉛電池の電解液中にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニンからなる群のうちの少なくとも一つの有機添加剤を加え、0.3 C 以上、好ましくは 1 C 以上の放電率で該電池の公称容量の 2 % 以上、好ましくは 10 % 以上の電気量を連続または断続して放電させる鉛電池の再生方法、および、鉛電池を 0.3 C 以上、好ましくは 1 C 以上の放電率で該電池の公称容量の 2 % 以上、好ましくは 10 % 以上の電気量を連続または断続して放電させた後、電解液中にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニ

ンからなる群のうちの少なくとも一つの有機添加剤を加える鉛電池の再生方法である。

【0 0 0 5】本発明において、Cは対象とする電池の定格容量を分母とし、1時間当りの放電電気量を分子とする電流の大きさの放電率を意味し、例えば0.3 Cとは、1時間当り、定格容量の30%に相当する電気量を放電する電流の大きさの放電率を意味し、1 Cとは、1時間当り、定格容量の100%に相当する電気量を放電する電流の大きさの放電率を意味する。本発明の放電処理は連続して行なうことが最も好ましいが、電池の発熱対策等が必要な場合には断続的に行なっても良い。また、電解液にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニン等の有機添加剤を加える場合は、本発明者等が先に提案した特開2 0 0 0 - 1 4 9 9 8 1号、特開2 0 0 0 - 2 2 3 1 4 5号、特開2 0 0 1 - 3 1 3 0 6 4号の方法を用いることができ、大電流放電処理と有機添加剤とを組合わせた本発明では有機添加剤単独の場合に比べて、その添加の効果が一層顕著で且つばらつきが少ない。また、電池の電解液中に有機添加剤を加え、0.3 C以上、好ましくは1 C以上の電流で該電池の公称容量の2%以上、好ましくは10%以上の電気量を連続または断続して放電した後の鉛電池の電解液をアンチモンを実質的に含まない電解液と置換してもよい。更に、劣化した電池を、0.3 C以上、好ましくは1 C以上の電流で該電池の公称容量の2%以上、好ましくは10%以上の電気量を連続または断続して放電した後の鉛電池の電解液を、アンチモンを実質的に含まず、且つ前記の有機添加剤を含む電解液と置換してもよい。

【0 0 0 6】本発明で用いる有機添加剤の量は、電解液中に0.002重量%～1重量%であることが好ましく、0.02重量%～0.2重量%の範囲で特に効果が大きい。

【0 0 0 7】

【作用】本発明の大電流、長時間放電と有機添加物との相乗効果について、以下詳細に説明する。

鉛電池の多くは自動車のエンジン始動用や電動フォークリフトの主電源として使われており、大電流放電が必要な自動車のエンジン始動時でも1 Cないし1.5 C程度の放電率で、その放電時間は数秒間であり、放電される電気量としては電

池の公称容量の 0. 1 % 程度に過ぎない。また、電動フォークリフトの場合では、通常 1 回の充電で 1 シフトの作業を行っており、0. 1 C ~ 0. 2 C の放電率で公称容量の 1 0 0 % 近い放電を行なっていることになる。これらのいずれの場合でも、放電電氣量が少なすぎるか、または、放電率が小さいため、陰極の硫酸鉛の結晶を微細化する効果は認められない。

こてに対して、本発明者は、大電流すなわち 0. 3 C 以上、好ましくは 1 C 以上、更に好ましくは 1. 5 C 以上の放電率で該電池の公称容量の 2 % 以上、好ましくは 5 % 以上、更に好ましくは 1 0 % ないし 5 0 % の電氣量を連続または断続して放電させると、陰極の硫酸鉛の結晶が明確に微細化することを見出した。更にその際、該電池の電解液中にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニン等の有機添加剤を添加すると微細化が一層促進されること、および、電池の再生効果の指標となる完全充電時の電解液の比重についても、新品の電池の電解液に近い値にまで上昇することを見出した。また、これらの有機添加剤は大電流放電処理の後で電解液中に添加した場合でも、その後の完全充電時の電解液の比重の低下を防止する効果がある。

【0 0 0 8】

【実施例】

【実施例 1】 エンジン始動および一般電装品用電源として自動車に 3 年間使用した公称容量 4 0 A h の鉛電池（5 時間率の容量は 2 5 A h）を大自工業株式会社製 S L - 3 型充電器で 2 0 時間普通充電（充電電流約 1. 5 A）した際の電解液の比重は 1. 1 9 であった。この電池の電解液に 5 % のポリビニルアルコール水溶液を 1 セル当り 5 ミリリットル添加し、更に 7 2 時間同じ充電器で普通充電した。この結果、電解液の比重は僅かに上昇し 1. 2 3 となった。この電池を 6 0 A で 1 0 分間放電した。この後、さらに同じ充電器で 2 0 時間普通充電した。この結果、電解液の比重は 1. 3 0 にまで上昇した。この電池の放電特性は、6 0 A 放電で 9 V の端子電圧になる迄の時間は 1 6 分であり、十分な容量に再生された。

【0 0 0 9】

【実施例 2】 エンジン始動および一般電装品用電源として自動車に 3 年間使用し

て劣化したために廃棄された公称容量 4 0 A h の鉛電池について、電解液を新しい電解液と交換し、更に 5 % のポリビニルアルコール水溶液を 1 セル当り 5 ミリリットル添加し、2 0 時間 1 . 8 A で普通充電した。これを 6 0 A で 1 5 分間放電した。この電池を再度 2 0 時間 1 . 6 A で普通充電した。この電池の電解液の比重は 1 . 2 8 であり、1 5 0 A - 5 秒間の放電試験で、閉路電圧 (C C V) が 1 1 . 2 V を示し、実用上十分な性能に再生された。

【 0 0 1 0 】

【発明の効果】 以上の説明から明らかな通り、本発明の方法によれば、大電流、長時間放電と有機添加物との相乗効果により、陰極の硫酸鉛の結晶が微細化され、これに伴い電解液の比重が顕著に上昇し、電池特性が著しく回復されるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 劣化した鉛蓄電池を再生する。

【構成】 鉛蓄電池の電解液中にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニンからなる群のうちの少なくとも一つの有機添加剤を加え、大電流、長時間放電を施すことにより、陰極の硫酸鉛の結晶を微細化し、充電により電解液の比重を上昇せしめる。

特願 2 0 0 3 - 1 8 5 7 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 6 1 1 5 9 5 3]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 4 月 4 日

[変更理由] 住所変更

住 所 愛知県海部郡飛島村元起三丁目 5 2 番地

氏 名 間瀬 俊三

特願 2 0 0 3 - 1 8 5 7 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 6 0 6 2 7 7 2]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 3 月 3 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受 3 9 - 2
氏 名 小沢 昭弥
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 2 月 1 3 日
[変更理由] 住所変更
住 所 愛知県名古屋市港区川間町 3 - 2 2 I T E ・岡安電池研究所
内
氏 名 小沢 昭弥
3. 変更年月日 2 0 0 6 年 6 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 愛知県海部郡飛島村元起 3 丁目 5 2 番地 国際技術交流協会名
古屋西事務局内
氏 名 小沢 昭弥